DÉTERMINATION DU pH

Méthode de type I

1. PRESENTATION

Le pH est en relation étroite avec la concentration des ions hydrogène (H+) présents dans les boissons spiritueuses (les caractéristiques de pH des boissons spiritueuses sont fonction de divers paramètres, par exemple qualité de l'eau de réduction, durée de maturation en fûts, nature des matières premières aromatiques, des additifs éventuels).

Du fait de la présence d'alcool éthylique dans les boissons spiritueuses, la mesure du pH doit être effectuée suivant des modalités spécifiques.

2. OBJET.

Le présent document a pour objet la description de la mesure du pH des boissons spiritueuses par la méthode potentiométrique, au moyen de l'électrode de verre.
Elle précise les caractéristiques essentielles à exiger de l'appareillage en vue d'obtenir des résultats comparables et, d'autre part, elle constitue une normalisation du mode d'emploi de l'électrode de verre et des techniques à suivre pour obtenir des résultats corrects.

3. DOMAINE D'APPLICATION.

La méthode est applicable dans le cas de mesures effectuées sur des boissons dont le titre alcoométrique volumique est compris entre 15 et 50 % vol.

4. PRINCIPE DE LA METHODE.

4.1 Définition du pH.
Le pH d'une solution est le cologarithme décimal de l'activité de la solution en ions hydrogène ; il s'exprime en unités de pH.

4.20. Principe général.
La différence de potentiel existant entre une électrode de verre et une électrode de référence plongeant dans une même solution, est une fonction linéaire du pH de celle-ci. En effet, d'après les lois de NERNST, le potentiel de l'électrode est lié à l'activité des ions H+ présents par la relation

$$H = k + RT \text{ Loa } (H+l F$$

où R représente la constante des gaz, en joules/degrés, T la température absolue (°K)
F le symbole du Faraday (96 500 coulombs) (H+) est l'activité des ions H+,
k est une constante dépendant de la nature du verre de l'électrode et du dispositif de mesure.

La détermination du pH revient donc à la mesure exacte d'une différence de potentiel. Cette mesure s'effectue à l'aide d'un dispositif potentiométrique à amplificateurs. Ce montage est nécessaire par suite de la grande résistance du circuit électrique et, en particulier, de l'électrode de verre.
Etant donné l'influence de la température sur le résultat de la mesure, l'électromètre employé devra être muni d'un dispositif permettant la compensation de la température et la conversion exacte de la force électromotrice en unités de pH, à la température de l'échantillon.
Les potentiels d'asymétrie de la membrane de verre et les potentiels de jonction et de diffusion entre l'électrode de référence et le liquide en essai, seront éliminés par un tarage de l'installation à l'aide de solutions de référence de pH connu. L'une de ces solutions étalons sera considérée comme étalon primaire.

4.3 Principe appliqué aux boissons spiritueuses.
4.3.1 La mesure de pH dans les milieux organiques.
Le traditionnel domaine de pH s'étendant de 0 à 14 est déterminé par la dissociation de l'eau. Si l'on

réduit progressivement la teneur en eau d'une solution ou si l'on remplace même l'eau par un autre solvant, c'est l'équilibre de dissociation, respectivement le produit ionique de ce dernier qui entrent en ligne de compte en lieu et place de ceux de l'eau. Il en résulte des domaines de concentration tout à fait différents pour les ions H+ "libres" (non liés chimiquement).
Dans les milieux non aqueux, il n'est pas possible d'effectuer des mesures absolues de pH. On ne peut procéder qu'à des mesures relatives. D'autre part les milieux partiellement aqueux sont souvent pauvres en ions.
Toutefois, à partir d'une teneur en eau d'au moins 5 %, on peut à nouveau utiliser la définition classique du pH, c'est-à-dire parler de valeurs absolues et non seulement de valeurs relatives.
Dans ces conditions opératoires, à l'interface située entre l'électrolyte et la solution à mesurer se forme souvent une séparation de phases qui rend le signal instable. Il existe en outre un certain risque de précipitation au niveau de la membrane. On rencontre d'ailleurs le même type de problème lorsqu'on utilise des solutions de KCl concentrées comme électrolyte de référence.

4.32 Conditions spécifiques de mesure.
Afin d'éviter les problèmes précédemment décrits, la condition de base est que l'électrolyte et la solution à mesurer forment une solution homogène : sans séparation de phase ni précipitation. On parvient à remplir cette condition en utilisant du chlorure de lithium (LiCI) en milieu éthanolique.
Une seconde condition est l'utilisation d'une électrode dont le diaphragme est constitué d'un rodage circulaire qui assure un contact optimal entre l'électrolyte de référence et la solution à mesurer.

5. APPAREILLAGE.
5.1 pH-mètre.
pH-mètre étalonné en unités pH, permettant des mesures d'une précision minimale de : ± 0,01 pH soit ± 1 mV.
L'instrument sera préférablement équipé d'un dispositif électronique de compensation automatique de la température d'une précision minimale de ± 0,5 °C.
II convient que le pH-mètre soit utilisé dans un endroit abrité des agents polluants, notamment des vapeurs acides ou basiques, du sulfure d'hydrogène (H_2S) et de l'ammoniac (NH_3).

5.2. Electrodes.
5.2.1 Electrode combinée.
Les électrodes commercialisées répondant à cette utilisation spécifique sont généralement du type : électrode combinée.
La partie utile de l'électrode est constituée d'une membrane cylindrique et d'un diaphragme rodé en téflon.
L'électrolyte de référence est une solution éthanolique à 95 % vol de chlorure de lithium (LiCl) à 1 mol/L. Son titre alcoométrique doit être proche de celui de la boisson spiritueuse à analyser.

5.2.2 Immerger l'extrémité de l'électrode lorsqu'elle n'est pas utilisée en continu, dans une solution éthanolique de chlorure de lithium à : 1 mol/1, sauf prescription particulière du constructeur de l'électrode.
5.3 Petits matériels de laboratoire
5.3.1 Verrerie courante : béchers, cristallisoirs, etc...
5.3.2 Dispositif d'agitation : agitateur et barreau magnétiques, par exemple.
5.33. Accessoires de nettoyage : papier Joseph, etc...

6. REACTIFS.
6.1 Eau déminéralisée ou distillée.
Exempte de dioxyde de carbone et d'ions métalliques, d'une conductivité maximale à 20 °C de 200 µS/m.

6.2 Solution tampons étalons.
En référence à la norme NFT 01.012 "pH-métrie - solutions étalons pour l'étalonnage d'un pH-mètre.

6.2.1 Solution tampon pH : 3,57 à 20 °C.
Solution saturée de tartrate acide de potassium. Solution contenant au moins 5,7 g/1 de tartrate acide de potassium (HOOC $C_2H_4O_2$ COOK) à 20 °C. Cette solution peut se conserver 2 mois en présence de 0,1 g de thymol pour 200 ml.

(3,57 à 20 °C
pH (3,56 à 25 °C
(3,55 à 30 °C

6.2.2 Solution tampon pH : 4.00 à 20 °C.
Solution 0,05 M de phtalate acide de potassium. Solution contenant 10,211 g/1 de phtalate acide de potassium (HOOC C_2 H_4 COOK) à 20 °C (durée maximale de conservation : 2 mois).

(3,999 à 15 °C
pH (4,003 à 20 °C
(4,008 à 25 °C
(4,015 à 30 °C

6.2.3 Solution tampon pH : 6.88 à 20 °C.
Solution contenant
Phosphate monopotassique, KH_2PO_4 : 3,402 g
Phosphate dipotassique, K_2HPO_4 : 4,354 g
Eau q.s.p 1 L

(durée de conservation : 2 mois)

(6,90 à 15 °C
(6,88 à 20 °C
pH (6,86 à 25 °C
(6,85 à 30 °C

6.2.4 Solution tampon pH : 9,22 à 20 °C. Solution contenant
Borax décahydraté, $B_4O_7Na_2.10\ H_2O$... 3,810 g
Eau q.s.p 1 L

(les solutions tampons basiques étant rapidement altérées par le dioxyde de carbone de l'air ambiant, il est nécessaire de renouveler la solution à chaque étalonnage).

pH = 9,22 à 20 °C.

Remarque : les solutions tampons de référence du commerce peuvent également être utilisées (répondant à la norme DIN 19266 et NBS, par exemple).

7. MODE OPERATOIRE.
7.1 Etalonnage de la chaîne de mesure.
7.1.1 Deux solutions étalons sont nécessaires pour étalonner le pH-mètre. Leurs pH doivent, si possible, être situés de part et d'autre de la valeur du pH présumée de la solution d'essai, en cas contraire, l'un d'entre eux ne doit pas différer de plus d'une unité de pH de cette valeur présumée.

7.1.2 Réglage du zéro de la chaîne de mesure (pH).

Détermination du pH

Opérer en suivant les indications données pour l'appareil utilisé.
Rincer les électrodes avec la première solution tampon étalon en faisant couler le liquide le long de celles-ci.
Introduire un volume suffisant de la même solution étalon dans le récipient de mesure, propre et sec, et y plonger les électrodes.
Régler l'indication du pH-mètre sur la valeur du pH de la solution étalon en tenant compte de la température de celle-ci (si nécessaire).
Retirer les électrodes et jeter la solution étalon contenue dans le récipient de mesure.

7.1.3 Réglage de la pente de la chaîne de mesure
Rincer les électrodes avec de l'eau déminéralisée ou distillée puis avec la deuxième solution-tampon étalon
Introduire un volume suffisant de la même solution-tampon étalon et y plonger les électrodes.
Si le résultat obtenu correspond à la valeur connue du pH de la solution étalon, l'appareil est en état de marche et est convenablement étalonné.

7.1.4 Contrôle de l'étalonnage
Utiliser une solution-tampon d'une valeur de pH intermédiaire à celles utilisées pour l'étalonnage.

7.20. Mesures du pH.
Une fois que l'appareil a été étalonné, laver les électrodes et le récipient de mesure, d'abord à l'eau déminéralisée ou distillée, puis avec la solution d'essai en opérant comme précédemment. Homogénéiser la solution d'essai, en introduire un volume suffisant dans le récipient de mesure et y plonger les électrodes.
Agiter légèrement la solution d'essai.
Vérifier que l'indication donnée par le pH-mètre est stable et la relever.

8. EXPRESSION DES RESULTATS.
Dans les conditions opératoires décrites, la précision de la détermination est de ± 0,02 unité de pH
Les résultats sont exprimés en unités de pH, à la température de : 20 °C, sous la forme

pH à 20 °C = xx, xx

9. RAPPORT D'ESSAI.
Indiquer dans le rapport d'essai - la méthode utilisée,
- Les détails particuliers ainsi que les incidents fortuits relevés au cours de la mesure,
- Les opérations non prévues ou facultatives.

BIBLIOGRAPHIE Méthode rédigée en référence aux normes
-NFTO1-013 Mesure électrométrique du pH au moyen d'une électrode de verre - Vocabulaire et méthode de mesure -
-NFTO1-012 pH-métrie - Solutions étalons pour l'étalonnage d'un pH-mètre
Autres sources
- norme NF T 90-008 - Essais des Eaux. Mesure électrométrique du pH avec l'électrode de verre.
- Utilisation et entretien des instruments de mesure - Cahier technique - Fondation de l'eau - Ministère de l'Environnement -
- Théorie der Glaselektrode - K. Schwabe et H.D. Suschke-Angeur - Chem.76 (1964) 39-49
- La pratique et la théorie de la Mesure du pH - Ingold Messtechnik AG.
- Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et de moûts - Office International de la Vigne et du Vin (O.I.V.) : Mesure du pH des vins et des moûts.